

**PRODUCTION OF SILVER-BASE CATALYST AND EPOXYLATION METHOD OF HIGHER OLEFIN**

**Patent number:** JP1231942  
**Publication date:** 1989-09-18  
**Inventor:** BOWMAN ROBERT G  
**Applicant:** DOW CHEM CO:THE  
**Classification:**  
- **International:** B01J27/25; C07D301/10  
- **european:**  
**Application number:** JP19880290370 19881118  
**Priority number(s):**

**Also published as:**  
 EP0318815 (A1)  
 US4845253 (A1)  
 EP0318815 (B1)

**Abstract of JP1231942**

**PURPOSE:** To prepare an epoxidation catalyst of an olefin by compounding respectively specific amts. of a silver-contg. salt, at least one kind of salts contg. polyvalent cation accelerator and silicon-contg. salt, thereby forming a precipitate for the catalyst.

**CONSTITUTION:** The epoxidation catalyst of the olefin is prep'd. by compounding the silver-contg. salt, at least one kind of the salts contg. the polyvalent cation accelerator and the silicon-contg. salt with the water at  $\geq 0.5$  a molar ratio of the silicon to the total amt. of the silver and the accelerator. The molar ratio to the total of the accelerator metal is adequately 1.4:4 to 100:1. Silver nitrate or the like is adequate as the silver salt, sodium silicate salt or the like as the silicon-contg. salt and beryllium, magnesium, calcium or the like as the accelerator salt. The higher olefin is brought into contact with oxygen under conditions sufficient for production of an olefin oxide opposite thereto in the presence of the catalyst described above, by which the higher olefin is epoxylated.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑪ 公開特許公報(A)

平1-231942

⑤Int.Cl. <sup>4</sup> B 01 J 27/25 C 07 D 301/10 // C 07 B 61/00	識別記号 3 0 0	序内整理番号 Z-6750-4G 7822-4C	⑬公開 平成1年(1989)9月18日 審査請求 未請求 請求項の数 10 (全11頁)
---	---------------	--------------------------------	---

④発明の名称 銀ベース触媒の製造方法および高級オレフィンのエポキシ化法

②特 願 昭63-290370

②出 願 昭63(1988)11月18日

優先権主張 ③1987年11月23日③米国(U S)③124133

⑦発明者 ロバート ジー. ボウ アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, カーマン クラントン 1307

⑦出願人 ザ ダウ ケミカル アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アボカンパニー ツト ロード, ダウ センター 2030

⑧代理 人 弁理士 青木 朗 外3名

## 明細書

## 1. 発明の名称

銀ベース触媒の製造方法および高級  
オレフィンのエポキシ化法

## 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1種の高級オレフィンを、相当する酸化オレフィンを製造するに十分な条件下で触媒の存在下酸素と接触させることを含んでなる、高級オレフィンのエポキシ化法であって、触媒が水溶液中で以下の溶解した塩：

(a) 銀含有塩；

(b) 多価陽イオン促進剤を含む少なくとも1種の塩；および

(c) 硅素含有塩

(銀および促進剤の合計に対する硅素のモル比は、少なくとも0.5である)

を、プロピレンのエポキシ化における触媒としてテストした場合、0.2モルバーセントより大きいプロピレンの転化率および28モルバーセントより大きい酸化プロピレンへの選択率を生ずる混合

銀-促進剤シリケート沈殿を形成するに十分な条件下で接触させることを含んでなる方法により製造される方法。

2. 促進剤金属の合計に対するモル比が1.4:1より大きく100:1未満である、請求項1記載の方法。

3. 銀塩が硝酸銀であり、シリケート塩が珪酸ナトリウムであり、および高級オレフィンがプロピレンである、請求項1記載の方法。

4. 促進剤塩が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、プラセオジム、ネオジム、ユーロピウム、ガドリニウム、ホルミウム、ルテチウムまたはそれらの混合物から選ばれる二価陽性あるいは三価陽性陽イオンを有する水溶性硝酸塩である、請求項1記載の方法。

5. オレフィンに対する酸素のモル比が0.05:1~0.40:1であり、温度が100°C~250°Cであり、圧力が7psia~300psia(0.05~2.1MPa)であり、空間速度が10hr<sup>-1</sup>~6000hr<sup>-1</sup>である、請求項

## 1記載の方法。

6. (1) オレフィンの転化率が0.6モルパーセントより大きくおよび酸化オレフィンへの選択率が4.0モルパーセントより大きくまたは(2) オレフィンの転化率が1.0モルパーセントより大きくおよび酸化オレフィンへの選択率が5.0モルパーセントより大きい、請求項1記載の方法。

7. 比エポキシ化速度が(1) 0.8 g 酸化オレフィン/kg銀/hrより大きくまたは(2) 3 g 酸化オレフィン/kg銀/hrより大きい、請求項1記載の方法。

8. 触媒がヒュームドシリカ上に支えられている、請求項1記載の方法。

9. 混合銀-促進剤シリケート沈殿を形成するに十分な条件下で水溶液中で下記溶解した塩：

(a) 銀含有塩；

(b) 多価陽イオン促進剤を含む少なくとも1種の塩；および

(c) 硅素含有塩

(銀および促進剤金属の合計に対する硅素のモル

比は少なくとも0.5である)

を接触させることを含んでなる、触媒の製造方法。

10. 請求項9記載の方法により製造される触媒。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、分子酸素によるエポキシドへのオレフィンの直接酸化法およびそのための触媒に関する。

分子酸素によるエポキシドへのオレフィンの直接酸化は公知である。通常の触媒は、例えばアルカリ土類金属または金属塩のような促進剤あるいは活性剤により所望により改良された金属あるいはイオン銀を含む。例えば米国特許第4,007,135号は、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、カドミウム、および銅を含む多くの促進剤を記載している。その触媒の大部分は銀および促進剤が付着している多孔質不活性支持体あるいは担体を含む。そのような銀触媒の存在下でのエチレンの直接酸化は、H.M.H.Sachtlar, C.Backx、およびR.A.Van Santenらの Catalysis Reviews: Science and Engineering, 23(1 & 2), 127-149

(1981)に示されている。

従来技術のある特許は、オレフィンの直接酸化における銀並びに硅素を含む触媒の使用を教示している。特に、米国特許第3,585,217号は、エチレンのエポキシ化に用いるための、所望により活性剤化合物を含む珪酸銀の触媒を教示している。この触媒は活性が低いと開示されている。米国特許第4,272,443号は、エチレンのエポキシ化用の、珪酸リチウム並びに銀塩、例えば珪酸銀で被覆した支持体を含んでなる触媒を教示している。日本国公報1978-39,404号は、プロピレンのエポキシ化用の、主に元素銀および少量の酸化硅素並びにカドミウムを含む触媒を教示している。

酸化エチレンへのエチレンの直接酸化用の大部分の触媒は、高級オレフィン、例えばプロピレンの酸化に匹敵する結果を与えないことは公知である。酸化オレフィン、特に高級酸化オレフィンに対し高い選択性を達成するオレフィンの直接酸化用の触媒を有することが望ましい。さらにそのような触媒が高レベルの活性を有することが望まし

い。

本発明は、相当する酸化オレフィンを製造するに十分な条件下で触媒の存在下、少なくとも1種の高級オレフィンを酸素と接触させることを含んでなる高級オレフィンをエポキシ化する方法である。本発明において、高級オレフィンとは少なくとも3個の炭素原子を含むオレフィンと規定する。この触媒は水溶液中で以下の溶解した塩

(a) 銀含有塩；

(b) 多価陽イオン促進剤を含む少なくとも1種の塩；および

(c) 硅素含有塩 (銀および促進剤金属の合計に対する硅素のモル比は少なくとも約0.5である) を、混合銀-促進剤珪酸塩沈殿を形成するに十分な条件下で接触させることを含んでなる方法により製造される。プロピレンのエポキシ化においてテストした場合、この触媒は0.20モルパーセント以上のプロピレンの転化および28モルパーセント以上の酸化プロピレンへの選択性を生ずる。

少なくとも0.5の銀並びに促進剤金属の合計に

に対する珪素のモル比を含む溶液から混合銀-促進剤珪酸塩の沈殿が、相当する酸化オレフィンへの高級オレフィンのエポキシ化における活性並びに選択性が改良された触媒を生することは驚くべきことである。本発明によりオレフィンから形成したエポキシドは公知であり、特にポリエーテルポリオールの製造に有効である。

銀含有塩は、水溶性であり、望ましくない沈殿を形成するようなシリケート含有塩と逆に反応しないどんな銀塩であってよい。銀含有塩に關し、「水溶性」とは、水1ℓあたり銀塩少なくとも1gの溶解度を意味する。望ましくない沈殿とは、混合銀-促進剤珪酸塩触媒の形成を妨害し、または混合銀-促進剤珪酸塩触媒を汚染するものと規定する。望ましくない沈殿は、例えば銀含有塩の陰イオンがシリケート含有塩の陽イオンと反応し不溶性固体を形成する場合に生ずる。適當な銀含有塩の例は、安息香酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、亜塩素酸銀、フルオ没食子酸銀、弗化銀、フルオロ珪酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、プロピオン酸銀お

よび硫酸銀を含むが、この銀含有塩はこれらの例のみに限定されない。塩素酸銀、過塩素酸銀弗化銀および硝酸銀が好ましい。硝酸銀が最も好ましい。

促進剤含有塩は、水溶性であり、望ましくない沈殿を形成するようなシリケート塩と逆に反応しないどんな多価陽イオン塩でもよい。促進剤含有塩に關し、「水溶性」とは水1ℓあたり促進剤塩少なくとも0.05gの溶解度を意味する。望ましくない沈殿とは前記規定のものであり、シリケート含有塩の陽イオンが促進剤含有塩の陰イオンと反応する場合形成する。銀含有塩により沈殿を形成する促進剤含有塩は、珪酸塩溶液の添加前に沈殿を除去する条件で用いてよい。前記沈殿除去後、溶液中に残っている銀の量を損失したすべての銀を戻すため調節しなければならない。好ましくは、この促進剤塩は、ⅡA族、ⅦB族、ⅠB族（銀を含む）、ⅢB族、および稀土類ランタノイド（原子量57～71）からなる群より選ばれる二価陽性あるいは三価陽性陽イオンを有する水溶性塩である。

より好ましくは、この促進剤塩は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、プラセオジム、ネオジム、ユーロビウム、ガドリニウム、ホルミウム、およびルテチウムからなる金属の群より選ばれる二価陽性あるいは三価陽性陽イオンを有する水溶性硝酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、および弗化物である。最も好ましくは、この促進剤塩は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、プラセオジム、ネオジム、ユーロビウム、ガドリニウム、ホルミウム、およびルテチウムからなる金属の群から選ばれる二価陽性あるいは三価陽性陽イオンを有する水溶性硝酸塩である。適當な促進剤塩の例は、以下のものである。弗化ベリリウム、硝酸カルシウム、硫酸カリウムカドミウム、塩素酸コバルト(Ⅱ)、硝酸銅(Ⅱ)、硝酸ユーロビウム、次亜塩酸ニッケル、硝酸マグネシウム、硝酸プラセオジム(Ⅲ)、および硝酸亜鉛。しかし、促進

剤含有塩はこれらに限定されない。

シリケート含有塩は水溶性であり、前記のような望ましくない沈殿を形成する銀含有並びに促進剤含有塩と逆に反応しないあらゆるシリケート塩である。さらに特に、シリケート含有塩の陽イオンが銀含有塩または促進剤含有塩のいずれかの陰イオンと反応する場合、望ましくない沈殿が形成する。シリケート含有塩に關し、「水溶性」とは、水1ℓあたり少なくともシリケート塩1.0gの溶解度を意味する。適當なシリケート含有塩の例は、珪酸ナトリウム、珪酸アンモニウム、ナトリウムジシリケート、ナトリウムメタシリケート、ナトリウムオルトシリケート、カリウムメタシリケートおよびカリウムテトラシリケートであるが、シリケート含有塩はこれらに限定されない。ⅠA族金属シリケート塩が好ましい。珪酸ナトリウム、ナトリウムジシリケート、ナトリウムメタシリケートおよびナトリウムオルトシリケートがより好ましい。上記シリケート塩のいずれか1つが水に溶解する場合、シリケート種は溶液中に存在する。

この分布は溶液のpHにより異なる。従って、例えばナトリウムシリケートの水溶液を製造した場合、この溶液は主に  $\text{SiO}_4^{4-}$  隣イオンおよび少量の  $\text{SiO}_3^{2-}$  並びに  $\text{SiO}_2^{2-}$  イオン、さらに他のオリゴマー種を含む。

本発明のプラクチスに従い、多価陽イオン促進剤を含む少なくとも1種の塩、シリケート含有塩、および銀含有塩を含む水溶液から触媒を製造する。銀並びに促進剤金属の合計に対する珪素のモル比は、下記の触媒特性を有する混合銀-促進剤シリケート沈殿を生ずるような比である。好ましくは、銀並びに促進剤金属の合計に対する珪素のモル比は、少なくとも0.50:1である。より好ましくは、銀並びに促進剤金属に対する珪素のモル比は0.60:1以上、より好ましくは約0.70:1以上、好ましくは10.0:1未満、より好ましくは3.5:1未満である。珪素のモル数は水溶性シリケート含有塩をベースとし、用いられるあらゆるシリカ支持体から生ずる珪素を含まない。多価陽イオン促進剤に対する銀のモル比は、下記の触媒特性を有する

混合銀-促進剤シリケート沈殿を生ずるような比である。好ましくは、促進剤に対する銀のモル比は少なくとも1.0:1である。より好ましくは、促進剤に対する銀のモル比は1.4:1以上、最も好ましくは2.0:1以上であり、より好ましくは100:1未満、最も好ましくは20:1未満である。促進剤のモル数は溶液中のすべての陽イオンの合わせたモルとし、用いたあらゆる支持体と結合した陽イオンを含まない。

銀、促進剤、およびシリケート含有塩からの触媒の製造は、比較的簡単な方法である。2種の水溶液を製造する。シリケート含有塩を十分な水と混合し、容器、例えばガラスフラスコまたはビーカー内でこの塩を溶解し、第1の水溶液を形成する。この混合は室温において大気に開放して行ってよい。銀含有塩およびすべての促進剤含有塩を十分な水と混合し容器、例えばガラスフラスコまたはビーカー中にこの塩を溶解し第2の水溶液を形成する。混合は室温あるいは高温で大気に開放して行ってよい。

前記の2種の水溶液を接触させ、以下の溶解した塩を含む第3の水溶液を形成する：銀含有塩、シリケート含有塩、および促進剤を含む少なくとも1種の塩。第1の水溶液および第2の水溶液は、例えばこの2種の水溶液をフラスコあるいはビーカーのような容器に流す、第1の水溶液に第2の水溶液を加える、または第2の水溶液に第1の水溶液を加える、のようなあらゆる有利な方法で接触させてよい。好ましくは、この第1並びに第2の水溶液の得られる混合物を接触工程の間攪拌する。最も好ましくは、第1の水溶液（シリケート含有塩を含む）を混合しながら第2の水溶液（銀含有塩並びにすべての促進剤含有塩を含む）に加える。第1並びに第2の水溶液の混合は、室温で大気に開放して行われる。

第3の水溶液から固体が沈殿する。この固体沈殿をその母液から通過する。得られる通過ケーキを従来の方法、例えばガラス攪拌棒で突くことにより小さな粒子に破壊する。この粒子を水に懸濁し攪拌し、次いで懸濁した粒子を再通過すること

により洗う。この洗浄を3回繰り返す。洗浄した粒子を例えば150°Cで一晩風乾することにより乾燥し、触媒を製造する。

この2種の水溶液を前記の最も好ましい方法で接触させた場合、銀イオンおよび促進剤イオンは、混合銀-促進剤シリケートを含んでなる組成物として本質的に同時に沈殿する。前記のように、シリケートは実際にシリケート陰イオンの分布である。混合銀-促進剤シリケート触媒の改良された活性を調べるため、以下の理論が提案されたが、本発明の範囲はそのような理論に限定されない。銀イオンおよび促進剤イオンが同時に沈殿した場合、銀イオンおよび促進剤イオンは混合シリケート塩内の最も近い隣接陽イオン位置を占めると考えられる。そのような組成物において、銀イオンおよび促進剤イオンは互いにきわめて接近している。この組成物は、分離した珪酸銀塩があらゆるタイプの分離した促進剤化合物と物理的に混合したもの、例えば銀イオンおよび促進剤イオンが統いて付着した場合と対照的である。そのような物

理的混合物において、最も近い隣接陽イオンの位置は、2種の塩が接している端でのわずかな例外はあるが、同じ種のイオン、すなわち銀の隣は銀および促進剤の隣は促進剤で占められている。以下の例からわかるように、本発明の最も好ましい方法に製造されたおよび混合銀-促進剤シリケートを含んでなる触媒は、オレフィンのエポキシ化において有利な特徴を示す。

混合銀-促進剤シリケート触媒は、そのまままで用いてよく、または不活性担体上に支えられて用いてもよい。酸化反応を妨害しないあらゆる耐火性酸化物が適当な支持体を提供する。そのような適当な支持体の例は、アルミナ、シリカ、チタニア、アルカリ土類酸化物、稀土類酸化物、およびそれらの混合物である。アルカリ土類カーボネートも適当な支持体を製造する。好ましくは、この支持体は耐火性酸化物である。より好ましくは、この支持体はシリカである。最も好ましくは、この支持体は Cabot Corporation からの Cab-O-Sil® M-5 ヒュームドシリカである。

本発明の触媒はオレフィン酸化反応において現場で活性化され、または所望により使用前に活性化される。この活性化は適当な還元剤で触媒を還元することを含んでなる。触媒を現場で活性化した場合、オレフィン、好ましくはプロピレン自身が還元剤である。触媒を使用前に活性化する場合、還元は従来の方法、例えば窒素中 1 ~ 10 モルパーセントの水素の 1 気圧下 150°C で一晩加熱することにより行われる。所望により、100 モルパーセントまでの多量の水素を用いてよい。いずれかの方法により、この還元は混合銀-促進剤シリケート塩と密に接した銀金属および促進剤金属を生ずる。典型的には、70~80 モルパーセントの銀が還元され、一方還元された促進剤の量は促進剤の還元能および還元条件により異なる。典型的には、促進剤は十分還元されない。

本発明の触媒の活性は、プロピレンのエポキシ化においてテストされる。性能を測定するため、以下のテストが行われる。触媒 (10 g) を、長さ 3 ~ 4 インチの反応ゾーンが得られるような内

径 3 / 8 インチ (9.5 mm) のステンレススチール反応器に入れる。ガラスウールプラグをこの反応器のいずれか一端にとり付け、触媒を保持する。70 体積パーセントプロピレンおよび 30 体積パーセント酸素からなるあらかじめ混合した供給物質を製造する。この供給物質を水に通し、3 体積パーセントの水蒸気で飽和させる。この水飽和供給物質を反応器の温度に予備加熱する。次いで酸化プロピレンに対する選択性が安定化するまで

(典型的には 5 日)、予備混合し、予備加熱した供給物質を触媒に通すことにより触媒を「焼き付ける」。この焼き付けは、150°C ~ 180°C の温度、15 psia ~ 250 psia (0.1 ~ 1.7 MPa) の圧力、および 10 cc/min ~ 300 cc/min の流速で行う。酸化プロピレンへの選択性のプロピレンの転化および特定のエポキシ化速度は生成物流の気相クロマトグラフ分析より計算される。好ましくは、本発明の触媒は、0.2 モルパーセント以上のプロピレンの転化、28 モルパーセント以上の酸化プロピレンへの選択性、および銀 1 kgあたり少なくとも 0.8 g

/ hr の酸化プロピレンのエポキシ化速度を生ずる。本発明の触媒組成物は典型的には 0.1 m²/g ~ 200 m²/g の表面積を有する。好ましくは、この触媒の表面積は 10 m²/g 以上であり、より好ましくは 50 m²/g 以上であり、最も好ましくは 70 m²/g 以上である。好ましくは、この触媒の表面積は 180 m²/g 未満であり、より好ましくは 150 m²/g 未満であり、最も好ましくは 120 m²/g 未満である。

本発明の触媒組成物を相当する酸化オレフィンを得るために酸素によるオレフィンの直接酸化に用いてもよい。そのような方法は、酸化オレフィンが形成するような条件下で前記触媒組成物の存在下、オレフィンを酸素と接触させることを含んでなる。

本発明の方法で用いるオレフィンは、銀触媒の存在下でエポキシドに容易に酸化されるあらゆる高級オレフィンである。本発明の目的において高級オレフィンとは少なくとも 3 個の炭素原子を含むオレフィンと規定する。そのようなオレフィン

の例は、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ベンゼン、2-ベンゼン、スチレン、およびシクロヘキセンを含むが、この方法はこの例に限定されない。好ましくは、このオレフィンはプロピレンである。このオレフィンは好ましくは水蒸気で飽和されている。これは水を通してオレフィンを泡立たせることにより達成される。オレフィンがエチレンである場合、少量の通常の阻害剤、例えば $0.001\sim 5\text{ ppm}$ の1,2-ジクロロエタンを用いてよい。

本発明の方法で用いる酸素は、分子酸素を含む気体、例えば空気より得られる。オレフィンおよび酸素は、オレフィンのエポキシドの形成を可能にするに十分な量存在する。好ましくは、オレフィンに対する酸素のモル比は $0.01:1$ 以上であり、より好ましくは $0.05:1$ 以上であり、この比は好ましくは $2:1$ 以下、より好ましくは $0.10:1$ 以下である。

反応体は、適当な反応器内で接触させる。適当な反応器の例は、前記のテスト反応器である。反

応の圧力に耐えるよう設計されたチューブ状ステンレススチール反応器が好ましい。典型的には、反応器内に触媒を保つためガラスウールのプラグが用いられる。酸素並びに触媒とのオレフィンの接触は蒸気相内あるいは液体溶媒内のいずれかで行ってよいが、蒸気相内での接触が好ましい。供給物質を反応温度に予備加熱することが好ましい。

圧力および温度は、各触媒および供給物質混合物に対し最適の結果を与えるよう調節すべきである。圧力は減圧から過圧までよいが、過圧が好ましい。 $7\text{ psia}\sim 300\text{ psia}$ ( $0.05\sim 2.1\text{ MPa}$ )の圧力を用いることがより好ましい。 $15\text{ psia}\sim 100\text{ psia}$ ( $0.1\sim 0.7\text{ MPa}$ )の圧力を用いることがさらにより好ましい。

反応は触媒および反応体の接触においてあらゆる操作可能な温度で行ってよい。 $50^\circ\text{C}$ 以上温度に加熱した触媒との接触が好ましく、 $100^\circ\text{C}$ 以上温度に加熱した触媒との接触がより好ましく、 $140^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱した触媒との接触が最も好ましい。 $300^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $250^\circ\text{C}$ 以

下、最も好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱した触媒との触媒が好ましい。

反応器の触媒ゾーンにおける反応体の滞留時間は、エポキシド形成を可能にするに十分な時間である。通常、この滞留時間は、反応器のスケール、反応器内の触媒の量、および反応器の種類により異なる。望むエポキシ化反応を促進するに必要な滞留時間は、反応ゾーンを通る反応体の1時間ごとの気体空間速度を調節することにより得られる。1時間ごとの気体空間速度は、特定の温度および圧力において反応器の体積あたり時間ごとの気体流の体積のユニット、または単に $\text{hr}^{-1}$ で表される。最適な反応あるいは接触時間を得るために、時間ごとの気体空間速度を容易に調節できる。ほとんどの反応体において、反応条件において測定した $10\text{ hr}^{-1}\sim 15,000\text{ hr}^{-1}$ の空間速度が用いられる。好ましくは、この空間速度は $10\text{ hr}^{-1}\sim 6000\text{ hr}^{-1}$ である。最も好ましくは、この空間速度は $50\text{ hr}^{-1}\sim 3000\text{ hr}^{-1}$ である。

反応生成物は、オレフィン反応体、二酸化炭素、

および水のエポキシドである。このエポキシドは有効な中間体であり、特にウレタンポリマーの製造に有効である。

本発明において、「転化率」とは、反応の結果として供給物質流から損失したオレフィンのモルパーセントを意味する。同様に、「酸化オレフィンへの選択率」とは、酸化オレフィンを形成した反応したオレフィンのモルパーセントを意味する。本発明の方法の転化率および選択率は、広範囲にわたる。温度、圧力、流速、酸素濃度、および水の濃度のような変数は選択率および転化率に影響を及ぼす。通常、供給物質流中の酸素濃度が増すと、オレフィンの転化率も上昇し、一方酸化オレフィンに対する選択率は低下する。通常、反応温度が上昇すると、転化率も上昇し、一方転化率は低下する。本発明のプロセスパラメーターを調節することにより、当業者はプロピレンのような高级オレフィンのエポキシ化において許容できる転化率および高い選択率を同時に得ることができる。典型的には、本発明の触媒は、少なくとも $0.1\text{ パ$

一セントのオレフィン転化率を生ずる。好ましくは、この触媒は0.2パーセント以上、より好ましくは0.6パーセント以上、最も好ましくは1パーセント以上の転化率を生ずる。典型的には、本発明の触媒は20パーセント以上の酸化オレフィンへの選択性を生ずる。好ましくはこの触媒は28パーセント以上、より好ましくは40パーセント以上、最も好ましくは50パーセント以上の選択性を生ずる。

転化率および選択性に加え、混合銀-促進剤シリケート触媒の活性の便利な測定は比エポキシ化速度である。本発明において、「比エポキシ化速度」とは時間あたり、銀1kgあたり形成した酸化オレフィンのグラムを意味する。典型的には、比エポキシ化速度は時間あたり、銀1kgあたり形成した酸化オレフィン0.8g以上である。好ましくはこの比エポキシ化速度は、時間あたり、銀1kgあたり酸化オレフィン3g以上、より好ましくは6g以上である。

本発明をさらに以下の限定しない例により説明

する。すべてのパーセントは、示したもの以外モルパーセントである。

#### 例1

水1.5L中に $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (37.2g, 131mmol)含む第1の溶液を製造した。水1.5L中に $\text{AgNO}_3$ (36.4g, 214mmol)および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.3g, 20.7mmol)含む第2の溶液を製造した。室温で第2の溶液に第1の溶液を加え、オレンジ色の沈殿を形成した。得られるオレンジ色の沈殿および母液を1時間95°Cで加熱した。この混合物を室温に冷却し、濾過した。濾過ケーキを破壊し、水2Lに懸濁することにより洗浄した。懸濁した粒子を再び濾過した。濾過ケーキを2回あるいは3回以上同じ方法で洗浄した。150°Cで一晩加熱することにより洗浄したケーキを乾燥した。窒素ガス混合物中10パーセント水蒸により125°Cで一晩この乾燥したケーキを還元した。この還元した物質を前記のプロピレン用の酸化触媒として用い、表1に示す結果が得られた。

#### 例2

水0.175L中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (35.8g, 126mmol)の溶液を加熱し沸騰させ、次の $\text{HNO}_3$ を加える前にすべての沈殿を溶解させることにより主に $\text{SiO}_4^{4-}$ を含む溶液を製造した。水2L中に $\text{AgNO}_3$ (17.9g, 106mmol)および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.66g, 10.4mmol)含む第2の溶液を製造した。この第2の溶液を90°Cで加熱した。 $\text{SiO}_4^{4-}$ 溶液を50mL/minの速度で加熱した第2の溶液に加え、オレンジ色の沈殿を形成した。この沈殿を母液と共に90°Cで2時間加熱し、次いで室温に冷却し、乾燥し、100°C~200°Cで還元し、例1のようにして触媒として用いた。酸化活性を表1に示す。

#### 例3

例2と同じ方法で、水0.20L中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (58.5g, 206mmol)の溶液を加熱し沸騰させ、次いで16mLの16N $\text{HNO}_3$ を加えることにより主に $\text{SiO}_4^{4-}$ を含む溶液を製造した。この溶液を水で希釈し、総体積を1.20Lにした。水2.0L中 $\text{AgNO}_3$

(20.7g, 122mmol)および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.04g, 119mmol)を含む第2の溶液を製造した。希釈した $\text{SiO}_4^{4-}$ 溶液を50mL/minの速度で加熱した第2の溶液に加え、黄色の沈殿を形成した。この沈殿を母液と共に90°Cで2時間加熱し、次いで室温に冷却し、乾燥し、100°C~200°Cで還元し、例1のようにして触媒として用いた。表1に結果を示す。

#### 例4

$\text{Cab-O-Si } 2^{\oplus}$  M-5ブランドヒュームドシリカ(20.39g)を溶解した $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (8.81g, 31mmol)を含む水1.75Lに懸濁した。この懸濁液を90°Cで1時間加熱した。水2.0Lに $\text{AgNO}_3$ (8.70g, 51.2mmol)および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.32g, 5.2mmol)含む第2の溶液を製造し、90°Cで加熱した。 $\text{Cab-O-Si } 2^{\oplus}$ 懸濁液を加熱した第2の溶液に加え沈殿を形成し、母液と共に95°Cで2時間加熱し、次いで室温に冷却し、濾過した。濾過した固体を洗浄し、乾燥し、150°Cで還元し、例1のようにして用いた。結果を表1に示す。

例5

Cab-O-Sil® M-5ブランドヒュームドシリカ(21.35 g)を水1.5 lに懸濁した。分離フラスコ内で水0.10 l中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (17.7 g, 62.3 mmol)の溶液を加熱し沸騰させ、16N  $\text{HNO}_3$  4 mlを例2のようにして加えた。加熱した溶液を懸濁液に加え、濃厚懸濁液を形成した。水2.0 l中に $\text{AgNO}_3$ (8.77 g, 51.9mmol)および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.35 g, 5.27mmol)を含む第2の溶液を製造した。濃厚懸濁液を90°Cで第2の溶液に加え、オレンジ色の沈殿を形成し、母液と共に90°Cで90分間加熱した。その後沈殿を室温に冷却し、過剰し、洗浄し、乾燥し、150°Cで還元し、例1のようにして用いた。結果を表Iに示す。

例6

水200mlに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (51.68 g, 182mmol)を溶解し、濃 $\text{HNO}_3$  11.4mlを加え、水で総体積2.0 lに希釈することにより第1の溶液を製造した。水2.0 l中の $\text{AgNO}_3$ (25.59 g, 151mmol)および $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.73 g, 10.6mmol)の第2の

溶液をこの第1の溶液に加えた。形成した沈殿を母液と共に90°Cで2時間加熱した。沈殿を過剰し、洗浄し、乾燥し、還元し、例1のようにして用い、結果を表Iに示す。

例7

水1.6 l中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (38.7 g, 136mmol)の第1の溶液を水1.5 l中の $\text{AgNO}_3$ (36.7 g, 216mmol)および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.01 g, 21.2mmol)の第2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1ののようにして用い、結果を表Iに示す。

例8

水200mlに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (51.66 g, 182mmol)を溶解し、加熱し沸騰させ、濃 $\text{HNO}_3$  11.5ccを加え、水で総体積2.0 lに希釈することにより第1の溶液を製造した。水2.0 l中に $\text{AgNO}_3$ (25.51 g, 150mmol)および $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 17.4\%$ バーセント $\text{H}_2\text{O}$ (4.41 g, 8.43mmol)を含む第2の溶液を製造した。第1の溶液を第2の溶液に加え、得られる沈殿を90°Cで2時間加熱した。沈殿を洗浄し、乾燥し、

還元し、例1のないようにして用い、結果を表Iに示す。

例9

水1.5 l中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (37.1 g, 131mmol)の第1の溶液を水1.5 l中の $\text{AgNO}_3$ (36.1 g, 213mmol)および $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.55 g, 21.2mmol)の第2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1のないようにして用い、結果を表Iに示す。

例10

水1.5 l中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (38.2 g, 134mmol)の第1の溶液を水1.5 l中の $\text{AgNO}_3$ (36.6 g, 216mmol)および $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5.03 g, 21.6mmol)の第2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1のないようにして用い、結果を表Iに示す。

例11

水1.5 l中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (38.9 g, 137mmol)の第1の溶液を水1.5 l中の $\text{AgNO}_3$ (36.3 g, 214mmol)および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.46 g, 22.2mmol)の第

2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1のないようにして用い、結果を表Iに示す。

例12

水1.5 l中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (38.9 g, 137mmol)の第1の溶液を水1.5 l中の $\text{AgNO}_3$ (36.5 g, 215mmol)および $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.25 g, 21.5mmol)の第2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1のないようにして用い、結果を表Iに示す。

例13

水200mlに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (52.24 g, 184mmol)を溶解し、加熱し沸騰させ、濃 $\text{HNO}_3$  11.5ccを加え、水で総体積2.0 lに希釈することにより第1の溶液を製造した。90°Cで水2.0 l中に $\text{AgNO}_3$ (25.68 g, 151mmol)および $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.43 g, 13mmol)を溶解することにより第2の溶液を製造した。第1の溶液を第2の溶液に加え、得られる沈殿を母液と共に90°Cで2時間加熱した。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、150°Cで還元し、例

1のようにして用い、結果を表1に示す。

#### 例1-4

水1.5L中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39.8g, 141mmol)の第1の溶液を水1.5L中の $\text{AgNO}_3$ (36.3g, 214mmol)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.51g, 10.9mmol)、および $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.19g, 10.7mmol)の第2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1のようにして用い、結果を表1に示す。

#### 例1-5

水1.5L中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (40.0g, 141mmol)の第1の溶液を水1.5L中の $\text{AgNO}_3$ (37.4g, 221mmol)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.58g, 10.9mmol)、および $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.36g, 10.9mmol)の第2の溶液に加えた。得られる沈殿を洗浄し、乾燥し、還元し、例1のようにして用い、結果を表1に示す。

#### 例1-6

水1.2L中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (56.5g, 199mmol)の第1の溶液を90°Cで以下のようにして製造し

た第2の溶液に加えた。16N  $\text{HNO}_3$  5mLの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.51g, 9.30mmol)の溶液を数滴の水で希釈した。この希釈した $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液に $\text{AgNO}_3$ (39.9g, 235mmol)および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.99g, 23.4mmol)を加え、得られる混合物をさらに水で1.5Lに希釈した。得られる沈殿を母液と共に90°Cで2時間加熱し、冷却し、洗浄し、乾燥し、還元し、例1のようにして用い、結果を表1に示す。

以下余白

及  
1  
プロピレンの酸化。

例	触媒量(g)	温度(°C)	流速 cc/min	% 転化率	% 選択率	SER <sup>a</sup>
1	14.2	180	10	12.3	16.8	2.6
		140	10	1.74	49.7	1.1
		121	10	0.40	57.0	2.8
		138	10	1.35	54.6	0.92
		180	50	3.73	47.2	16.0
		150	50	0.85	60.8	4.7
2	12.3	120	20	0.27	63.2	0.62
		155	50	1.13	60.2	6.2
		165	50	3.63	42.9	13.9
		145	50	1.33	53.9	6.4
		115	20	0.46	37.4	0.95
3	15.0	140	50	1.07	55.6	5.3
		180	20	2.84	25.6	7.95
		150	10	0.88	37.6	1.8
		135	10	0.40	39.7	0.87
4	11.3	190	60	2.38	33.7	34.8
		160	60	0.40	54.6	9.5
		190	150	0.95	41.4	42.7
5	9.4	150	100	0.40	59.6	5.22
		170	100	1.49	50.6	16.6
6	10.0	165	10	1.15	33.3	0.93
		120	100	0.54	31.5	4.0
7	1.0	150	10	1.32	38.0	1.2
		140	10	0.83	36.6	0.73
8	10.0	150	10	1.45	39.2	1.37
		170	10	1.78	28.4	1.22
9	7.0	150	100	0.33	58.4	4.2
		170	100	1.01	54.5	12.0
		140	10	1.25	44.3	2.7
		135	10	1.28	47.1	1.5
10	10.0	130	10	1.41	50.4	1.7
		150	10	1.41	50.4	1.7
11	7.0	140	10	1.25	44.3	2.7
		130	10	1.28	47.1	1.5
12	7.0	150	10	1.41	50.4	1.7
		170	100	1.01	54.5	12.0
13	10.0	150	100	0.33	58.4	4.2
		170	100	1.01	54.5	12.0
14	15.0	145	20	1.25	44.3	2.7
		135	10	1.28	47.1	1.5
15	15.0	135	10	1.41	50.4	1.7
		150	10	1.41	50.4	1.7
16	15.0	130	10	1.41	50.4	1.7

\* 供給物質流速: 7.0 体積%プロピレンおよび3.0

体積%酸素を予備混合し、25°Cで3体積%の水まで水で飽和させた。圧力は14.0psia(0.1MPa)

$$\text{SER} = g \text{ 酸化プロピレン kg}^{-1} \text{ A g hr}^{-1}$$

表1のデータはプロピレンの酸化における例1～16で製造した触媒の活性を示す。この酸化反応に対するこの方法の条件は全く温和であることがわかる。0.4モルバーセントから12.3モルバーセントまでの広範囲の転化率がみられる。通常、酸化プロピレンに対する選択率は高い。最も低い観察される選択率は16.8モルバーセントであり、最大は63.2モルバーセントである。選択的エポキシ化速度は驚くほど高く、0.62g酸化プロピレン $\text{kg}^{-1}\text{銀 hr}^{-1}$ ～42.7g酸化プロピレン $\text{kg}^{-1}\text{銀 hr}^{-1}$ であった。

#### 例1-7

濃(16M)硝酸1.9mLを搅拌しながら冰水200mL中の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (91.30g, 350mmol)の溶液に加えることによって、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ を含んでなる第1の溶液を製造した。分離プラスコ内で

Cab-O-Sil® M-5ヒュームドシリカ (106.38 g, Cabot Corp.) を 90°C で水 2.0 L に懸濁した。  $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$  溶液をヒュームドシリカの懸濁液に加え、得られる  $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$  / ヒュームドシリカ混合物を攪拌しながら 90°C で加熱した。水 2.0 L 中で  $\text{AgNO}_3$  (42.04 g, 250 mmol) および  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (9.52 g, 37 mmol) を攪拌しながら 90°C で加熱し、第 2 の溶液を製造した。  $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$  / ヒュームドシリカ混合物を 6.0 cc/min の速度で第 2 の溶液に加えた。この混合物を一晩冷却した。沈殿を濾過し、次いで水 2.0 L に再び懸濁し、再び濾過した。この再懸濁および再濾過を 3 回くり返した。得られる濾過ケーキを 150°C で一晩風乾した。乾燥した濾過ケーキを窒素中 5 パーセント水素で還元し、この還元は室温からはじめ、5 °C/min の速度で 200°C まで続け、この還元は 2 時間維持した。この固体を水素および窒素流下室温に冷却し、混合銀-マグネシウムシリケート触媒を得た。この触媒をプロピレンのエポキシ化に用い、結果を表 II に示す。

表 II

例 17	圧力 (MPa) psi a	温 度 (°C)	流 速 (cc/min)	% $\text{O}_2$ (vol)	% $\text{H}_2\text{O}$ (vol)	% 転化率	% 選択性	SER
(a)	14.6 (0.1)	130	70	25.6	3	0.27	48.8	6.0
(b)	14.6 (0.1)	140	60	10.5	3	0.11	59.9	3.2
(c)	14.6 (0.1)	140	70	25.2	3	0.53	44.7	10.8
(d)	14.6 (0.1)	160	70	13.4	3	1.16	22.2	13.8
(e)	53 (0.35)	170	2000	23.4	0.1	0.26	54.3	26.5
(f)	53 (0.35)	170	2000	22.7	0.5	0.26	63.8	31.1
					(70°C)			
(g)	53 (0.35)	170	720	22.3	0.1	0.38	68.1	48.6
(h)	63 (0.4)	170	720	21.9	0.3	0.42	72.6	58.6
					(37°C)			
(i)	75 (0.4)	170	1100	10.9	0.1	0.39	73.8	97.4
(j)	75 (0.4)	185	1100	11.0	0.1	0.24	51.0	41.8

\* 供給物質：プロピレンおよび酸素を示した体積%で予備混合し、示した体積%の水蒸気まで 25°C で  $\text{H}_2\text{O}$  を通して泡立たせた。

触媒 : a ~ d, 10.0 g ; e ~ l, 25.0 g SER = g 酸化プロピレン kg<sup>-1</sup> A g hr<sup>-1</sup>

表Ⅱのデータは、この方法のパラメーターを変えることにより得られる転化率、選択率、および選択的エポキシ化の傾向および範囲を示す。例えば、圧力が増すと(17g対17h)、プロピレンの転化率および酸化プロピレンへの選択率は増す。プロピレンの転化率は0.11モルバーセント～1.16モルバーセントであることがわかる。酸化プロピレンへの選択率は22.2モルバーセント～73.8モルバーセントであることがわかる。選択的エポキシ化速度は3.2 g 酸化プロピレン kg<sup>-1</sup> A ghr<sup>-1</sup>～97.4 g 酸化プロピレン kg<sup>-1</sup> A ghr<sup>-1</sup>であることがわかる。

#### 例18

例2のようにして触媒を製造した。この触媒をプロピレンのエポキシ化に用い、結果を表Ⅲに示す。

以下余白

表 III

例 [8]	% O <sub>2</sub> (vol)	% H <sub>2</sub> O (vol)	濃度 H <sub>2</sub> O mol/l	温度 ℃	転化率 %	選択率 %	SER
(a)	33	3.1	25	0.88	52.0	6.8	
(b)	33	5.5	35	1.83	47.0	12.9	
(c)	33	9.3	45	2.25	36.6	12.3	
(d)	19	0.6	0	0.27	52.3	2.6	
(e)	19	4.2	30	0.33	55.1	3.3	
(f)	19	7.30	40	0.42	50.2	3.8	
(g)	19	12.2	50	0.66	42.2	5.0	

\* 供給物質：プロピレンおよび酸素を示した体積%で予偏混合し、示した体積%の水蒸気まで25℃で水を通して泡立たせる。

触媒：25.0 g

圧力：14.6psia(0.1MPa)

温度：155℃

流速：50cc/min

SER : g 酸化プロピレン kg<sup>-1</sup> A ghr<sup>-1</sup>

表Ⅲのデータは酸素および水分濃度を変えて得られる転化率、選択率、および選択的エポキシ化

速度の傾向および範囲を示す。水分濃度が増すと(18a～c, d～g)、転化率は増加し、一方酸化プロピレンに対する選択率は典型的には低下する。酸素濃度が増すと(18a対18e)、転化率は増す。プロピレンの転化率は0.27モルバーセント～2.25モルバーセントであることがわかる。酸化プロピレンに対する選択率は36.6モルバーセント～55.1モルバーセントであることがわかる。選択的エポキシ化速度は2.6 g 酸化プロピレン kg<sup>-1</sup> A ghr<sup>-1</sup>～12.9 g 酸化プロピレン kg<sup>-1</sup> A ghr<sup>-1</sup>であることがわかる。

特許出願人

ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

特許出願代理人

弁理士 齋木 朗

弁理士 石田 敬

弁理士 山口 昭之

弁理士 西山 雅也